
ESSAI

D'UNE MANIÈRE DE DÉTERMINER LES MASSES RELATIVES DES MOLÉCULES ÉLÉMENTAIRES DES CORPS, ET LES PROPORTIONS SELON LESQUELLES ELLES ENTRENT DANS CES COMBINAISONS;

PAR A. AVOGADRO.

I.

M. GAY-LUSSAC a fait voir dans un Mémoire intéressant (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, tome II) que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très-simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très-simple avec celui de ses composans; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paroissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent, et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très-simples entre les volumes des substances gazeuses, et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paroît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes. En effet, si on supposoit que le nombre des molécules contenues dans un volume donné fût différent pour les différens gaz, il ne seroit guère possible de concevoir que la loi qui présideroit à la distance des molécules, pût donner, en tout cas, des rapports aussi simples que les faits que nous venons de citer, nous obligent à admettre entre le volume et le nombre des molécules. Au contraire, on

conçoit très-bien que les molécules dans les gaz étant à une distance telle, que leur attraction mutuelle ne peut s'exercer entre elles, leur attraction différente pour le calorique puisse se borner à en condenser une quantité plus ou moins grande autour d'elles, sans que l'atmosphère formée par ce fluide ait plus d'étendue pour les unes que pour les autres, et par conséquent, sans que la distance entre les molécules varie, ou, en d'autres termes, sans que le nombre de molécules contenues dans un volume donné soit lui-même différent. M. Dalton, à la vérité, a proposé une hypothèse directement contraire à cet égard, savoir, que la quantité de calorique soit toujours la même pour les molécules d'un corps quelconque à l'état de gaz, et que l'attraction plus ou moins grande pour le calorique, ne fasse que condenser plus ou moins cette quantité de calorique autour des molécules, et varier par là la distance entre les molécules mêmes; mais dans l'obscurité où nous sommes sur la manière dont cette attraction des molécules sur le calorique s'exerce, rien ne nous peut déterminer *à priori*, pour l'une de ces hypothèses plutôt que pour l'autre, et on seroit plutôt porté à adopter une hypothèse mixte, qui feroit varier la distance des molécules et la quantité de calorique selon des lois inconnues, si celle que nous venons de proposer n'étoit pas appuyée sur cette simplicité de rapport entre les volumes dans les combinaisons des gaz qui paroît ne pouvoir être autrement expliquée.

En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très-aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons; car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités des différens gaz, à pression et température égales, et le nombre relatif des molécules dans une combinaison, est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui la forment. Par exemple, les nombres 1,10359 et 0,07321 exprimant les densités des deux gaz oxygène et hydrogène, lorsqu'on prend celle de l'air atmosphérique pour unité, et le rapport entre les deux nombres représentant par conséquent celui qui a lieu entre les masses de deux volumes égaux de ces deux gaz, ce même rapport exprimera dans l'hypothèse proposée, le rapport des masses de leurs molécules. Ainsi la masse de la molécule de l'oxygène sera environ 15 fois celle de la molécule d'hydrogène, ou plus exactement, elle sera à celle-ci comme 15,074 à 1. De même,

la masse de la molécule de l'azote sera à celle de l'hydrogène comme 0,06913 à 0,07321, c'est-à-dire comme 13, ou plus exactement 13,238 à 1. D'un autre côté, comme on sait que le rapport des volumes de l'hydrogène à l'oxygène dans la formation de l'eau est de 2 à 1, il s'ensuit que l'eau résulte de l'union de chaque molécule d'oxygène avec deux molécules d'hydrogène. De même, d'après les proportions en volume, établies par M. Gay-Lussac dans les élémens de l'ammoniaque, des gaz oxide d'azote et nitreux, et de l'acide nitrique, l'ammoniaque résultera de l'union d'une molécule d'azote avec trois d'hydrogène, le gaz oxide d'azote d'une molécule d'oxygène avec deux d'azote, le gaz nitreux d'une molécule d'azote avec une d'oxygène, et l'acide nitrique d'une d'azote avec deux d'oxygène.

II.

Une réflexion paroît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires, devrait avoir sa masse égale à la somme des masses de ces molécules, et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre des molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourroit avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou, ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse: c'est de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est-à-dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties

ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc. du nombre de molécules élémentaires dont étoit formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devoit se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui-ci de demi-molécules, de quarts de molécule, etc., de cette seconde substance; ensorte que le nombre des molécules intégrantes du composé devienne double, quadruple, etc., de ce qu'il devoit être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte (1).

En parcourant les différens composés gazeux plus connus, je ne trouve que des exemples de redoublement de volume relativement au volume de celui des composans, qui s'adjoint une ou plusieurs fois son volume de l'autre : on l'a déjà vu pour l'eau. De même le volume de gaz ammoniac est, comme on sait, double de celui de l'azote qui y entre. M. Gay-Lussac a fait voir aussi que le volume du gaz oxide d'azote est égal à celui de l'azote qui en fait partie, et par conséquent double de celui de l'oxygène. Enfin, le gaz nitreux qui contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène a un volume égal à la somme des deux gaz composans, c'est-à-dire au double du volume de chacun d'eux. Ainsi, dans tous les cas il doit y avoir partage des molécules en deux; mais il est possible que dans d'autres cas le partage se fasse en quatre, en huit, etc. La possibilité de ce partage des molécules composées auroit pu être conjecturé, même *à priori*; car sans cela les molécules intégrantes des corps composés de plusieurs substances avec des nombres relatifs de molécules un peu considérables, deviendroient d'une masse excessive en comparaison des molécules des corps simples; on pouvoit donc penser que la nature avoit quelque moyen de les faire rentrer dans l'ordre de ces dernières, et les faits nous ont indiqué l'existence de ce moyen. D'ailleurs une autre considération paroît nous obliger d'admettre, dans quelques cas, le partage dont il s'agit; car comment pourroit-on concevoir sans cela une véritable combinaison entre deux corps gazeux qui se réuniroient à volumes égaux, sans qu'il y eût condensation, ainsi que cela a

(1) Ainsi la molécule intégrante de l'eau, par exemple, sera composée d'une demi-molécule d'oxygène avec une molécule, ou, ce qui est la même chose, deux demi-molécules d'hydrogène.

lieu dans la formation du gaz nitreux? Les molécules restant à la même distance à laquelle l'attraction mutuelle des molécules de chacun des deux gaz ne pouvoit s'exercer, on ne pourroit supposer qu'une nouvelle attraction eût eu lieu entre les molécules de l'un et celles de l'autre; mais dans l'hypothèse du partage, on voit bien que la combinaison réduit réellement deux molécules différentes à une seule, et qu'il y auroit contraction de tout le volume de l'un des gaz, si chaque molécule composée ne se divisoit pas en deux molécules de même nature. M. Gay-Lussac a bien vu que d'après les faits la diminution de volume dans la combinaison des gaz ne peut représenter le rapprochement de leurs molécules élémentaires. Le partage des molécules dans les combinaisons nous explique comment ces deux choses peuvent être rendues indépendantes l'une de l'autre.

III.

M. Dalton, d'après les suppositions arbitraires, et qui lui ont paru les plus naturelles sur le nombre relatif des molécules dans les combinaisons, a tâché d'établir des rapports entre les masses des molécules des corps simples. Notre hypothèse nous met en état, en la supposant fondée, de confirmer ou de rectifier ses résultats par des données précises, et surtout d'assigner la grosseur des molécules composées d'après les volumes des composés gazeux dépendant en partie du partage des molécules dont ce physicien n'a eu aucune idée.

Ainsi Dalton a supposé (1) que l'eau se formoit par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène, molécule à molécule. Il en résulteroit, d'après le rapport en poids de ces deux composans, que la masse de la molécule de l'oxygène seroit à celle de l'hydrogène environ comme $7\frac{1}{2}$ à 1, ou, d'après les évaluations de Dalton, comme 6 à 1. D'après notre hypothèse ce rapport est double, savoir de 15 à 1, comme on a vu. Quant à la molécule de l'eau, elle devoit avoir sa masse exprimée par $15 + 2 = 17$ environ, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'y avoit pas partage de la molécule en deux; mais à cause de ce partage elle se réduit à la moitié $8\frac{1}{2}$, ou plus exactement 8,537,

(1) Dans ce qui suit, je me servirai de l'exposition des idées de Dalton; que Thomson nous a donnée dans son *Système de Chimie*,

comme on le trouveroit aussi immédiatement en divisant la densité de la vapeur aqueuse 0,625, selon Gay-Lussac, par la densité de l'hydrogène 0,0732. Cette masse ne diffère de 7, que Dalton lui assigne, que par la différence dans l'évaluation de la composition de l'eau; ensorte qu'à cet égard le résultat de Dalton se trouveroit à peu près juste par la combinaison de deux erreurs qui se compensent, celle sur la masse de la molécule de l'oxygène et celle de n'avoir pas égard au partage.

Dalton suppose que dans le gaz nitreux la combinaison de l'azote et de l'oxygène se fait de molécule à molécule: nous avons vu que cela est effectivement ainsi d'après notre hypothèse. Ainsi Dalton auroit trouvé la même masse de molécules que nous pour l'azote, en prenant toujours pour unité celle de l'hydrogène, s'il n'étoit pas parti d'une évaluation différente de celle de l'oxygène, et s'il avoit suivi précisément la même évaluation des quantités des élémens du gaz nitreux en poids; mais en supposant la molécule de l'oxygène moindre de la moitié de la nôtre, il a dû faire aussi celle de l'azote égale à moins de la moitié de celle que nous lui avons assignée, savoir, 5 au lieu de 13. Quant à la molécule du gaz nitreux même, le défaut de la considération du partage rapproche encore le résultat de Dalton du nôtre; il l'a fait de $6 + 5 = 11$, tandis que selon nous elle est $\frac{15+13}{2} = 14$ environ, ou plus exactement, $\frac{15,074+13,238}{2} = 14,156$, comme on le trouveroit aussi en divisant 1,03636, densité du gaz nitreux, selon Gay-Lussac, par 0,07321. Dalton a encore établi de la même manière que les faits nous l'ont donné, le nombre relatif des molécules dans la composition de l'oxide d'azote et de l'acide nitrique, et la même circonstance a rectifié le résultat de la grosseur de la molécule par rapport au premier; il la fait de $6 + 2.5 = 16$, tandis que selon nous elle doit être..... $\frac{15,074+2.13,238}{2} = 20,775$, nombre qu'on obtient de même en divisant 1,52092, densité du gaz oxide d'azote, selon Gay-Lussac, par celle du gaz hydrogène.

Quant à l'ammoniaque, la supposition de Dalton sur le nombre relatif des molécules dans sa composition, seroit entièrement fautive selon notre hypothèse; il y suppose l'azote et l'hydrogène unis molécule à molécule, tandis que nous avons vu qu'une molécule d'azote s'y adjoint trois molécules d'hydrogène. Selon lui, la molécule de l'ammoniaque seroit $5 + 1 = 6$; selon nous elle

doit être $\frac{15+5}{2}=8$, ou, plus exactement, 8,119, comme cela peut se déduire aussi immédiatement de la densité du gaz ammoniac. Le partage de la molécule que Dalton n'a pas fait entrer dans son calcul, corrige encore ici en partie l'erreur qui résulterait de ses autres suppositions.

Toutes les combinaisons que nous venons de parcourir, résultent de l'union d'une molécule de l'un des composans avec une ou plusieurs molécules de l'autre. L'acide nitreux nous présente une autre combinaison de deux de ces mêmes substances dont nous avons parlé, dans laquelle les deux termes du rapport entre le nombre des molécules sont tous deux différens de l'unité. En effet, il résulte des expériences de Gay-Lussac à cet égard (même volume de la *Société d'Arcueil* déjà cité), que cet acide est formé d'une partie en volume d'oxygène et trois de gaz nitreux, ou, ce qui revient au même, de trois parties d'azote et cinq d'oxygène; d'où il suivroit, d'après notre hypothèse, que sa molécule, abstraction faite de tout partage qu'il puisse y avoir, seroit composée de 3 molécules d'azote et 5 d'oxygène; mais on peut ramener cette manière de composition à la forme plus simple des précédentes, en la considérant comme le résultat de l'union d'une molécule d'oxygène avec trois de gaz nitreux, c'est-à-dire avec trois molécules composées chacune d'une demi-molécule d'oxygène et d'une demi-molécule d'azote, ce qui renferme le partage de quelques-unes des molécules de l'oxygène qui entrent dans celle de l'acide nitreux. En ne supposant point d'autre partage, la masse de cette dernière molécule seroit 57,542, celle de l'hydrogène étant prise pour unité, et la densité du gaz acide nitreux seroit 4,21267, la densité de l'air étant prise pour unité; mais il est probable qu'il se fera au moins un autre partage en deux, et par conséquent une réduction de la densité à moitié; il faut attendre que l'on ait déterminé cette densité par l'expérience.

IV.

Parcourons encore quelques autres combinaisons qui peuvent nous donner, selon notre hypothèse, des connoissances au moins conjecturales sur les masses relatives des molécules, et sur leur nombre dans ces combinaisons, et comparons-les avec les suppositions de Dalton.

M. Gay-Lussac a fait voir qu'en supposant que l'acide sulfurique

rique sec est composé de 100 de soufre et 138 d'oxygène en poids, ainsi que les derniers travaux des chimistes l'ont établi, et que la densité du gaz acide sulfureux est 2,265, celle de l'air étant prise pour unité, comme Kirwan l'a déterminée, et en admettant que l'acide sulfurique est composé de deux parties en volume de gaz acide sulfureux et une de gaz oxygène, ainsi que cela résulte des expériences de Gay-Lussac, le volume de l'acide sulfureux est à peu près le même que celui du gaz oxygène qui y entre; et cette égalité se trouveroit exacte si les bases sur lesquelles on a établi le calcul l'étoient elles-mêmes. Si on suppose la détermination de Kirwan exacte, et qu'on rejette toute l'erreur sur l'analyse de l'acide sulfurique, on trouve dans l'acide sulfureux que 100 de soufre en poids prennent 95,02 d'oxygène, et par conséquent dans l'acide sulfurique $95,02 + \frac{95,02}{2} = 142,53$ au lieu de 138. Si au contraire on suppose l'analyse de l'acide sulfurique exacte, il s'ensuivra que l'acide sulfureux contient 92 d'oxygène sur 100 de soufre, et sa pesanteur spécifique devra être 2,30314 au lieu de 2,265.

Une réflexion paroît nous porter à prendre le premier parti, jusqu'à ce que la densité du gaz acide sulfureux ait été confirmée ou rectifiée par de nouvelles expériences; c'est qu'il a dû y avoir dans la détermination de la composition de l'acide sulfurique, une cause d'erreur tendante à augmenter la quantité du radical, ou, ce qui revient au même, à y diminuer celle de l'oxygène. Cette détermination a été faite par la quantité d'acide sulfurique sec produit. Or il paroît à peu près certain que le soufre ordinaire contient de l'hydrogène; on a donc ajouté au poids véritable du radical, celui de cet hydrogène qui a dû se convertir en eau dans cette opération. Je supposerai donc l'acide sulfureux composé de 92,02 d'oxygène sur 100 de soufre, ou plutôt de radical sulfurique, au lieu de 92 (1).

(1) Ceci étoit écrit avant que j'eusse vu le Mémoire de M. Davy sur l'acide oximuriatique qui contient aussi de nouvelles expériences sur le soufre et le phosphore. Il y détermine la densité du gaz acide sulfureux, et ne la trouve que de 2,0967, ce qui donne une nouvelle force aux réflexions que je faisais ici. Si on admet cette densité, on trouve que dans l'acide sulfureux 100 de soufre prennent 111 d'oxygène en poids, et dans l'acide sulfurique 167 au lieu de 138; mais peut-être cette densité du gaz acide sulfureux, selon Davy, pêche-t-elle par défaut.

Pour déterminer maintenant la masse de la molécule du radical sulfurique, il faudroit savoir quelle seroit la proportion en volume de ce radical supposé gazeux, par rapport à l'oxygène dans la formation de l'acide sulfureux. L'analogie tirée des autres combinaisons dont nous avons déjà parlé, où il y a en général redoublement de volume, ou partage de la molécule en deux, nous porte à supposer qu'il en est de même de celle dont il s'agit, c'est-à-dire, que le volume du gaz de soufre est la moitié de celui de l'acide sulfureux, et par conséquent aussi du gaz oxygène qui y entre. Dans cette supposition, la densité du gaz de soufre sera à celle de l'oxygène comme 100 à $\frac{95,02}{2}$, ou 47,51; ce qui donne 2,323 pour cette densité du gaz de soufre, en prenant pour unité celle de l'air. Les masses des molécules étant, selon notre hypothèse, dans le même rapport que les densités des gaz auxquels elles appartiennent, la masse de la molécule du radical sulfurique sera à celle de l'hydrogène comme 2,323 à 0,07321, ou comme 31,73 à 1. Une de ces molécules combinées, d'après ce que nous avons dit, avec deux d'oxygène, formera l'acide sulfureux (abstraction faite du partage), et combinée encore avec une molécule d'oxygène de plus, formera l'acide sulfurique. D'après cela, l'acide sulfureux sera analogue, pour le nombre relatif des molécules de ses composans, à l'acide nitrique, et l'acide sulfurique n'aura point d'analogue relativement à l'azote. La molécule de l'acide sulfureux, en égard au partage, sera égale à $\frac{31,73 + 2 \cdot 15,074}{2}$, ou 30,94, comme on l'obtiendrait aussi immédiatement en divisant la densité 2,265 du gaz acide sulfureux par celle du gaz hydrogène. Quant à celle de l'acide sulfurique, on ne peut la déterminer, parce qu'on ne sait s'il y a encore partage ultérieur, ou non, de la molécule dans sa formation (1).

(1) M. Davy, dans le Mémoire cité, a fait les mêmes suppositions sur le nombre relatif des molécules d'oxygène et de radical dans les acides sulfureux et sulfurique. En partant d'ailleurs de la détermination de la densité du gaz acide sulfureux, on trouve que la densité du radical sulfurique seroit 1,9862, et sa molécule en prenant pour unité celle de l'hydrogène 27,13. Davy par un calcul analogue la fixe à la moitié environ, savoir, 13,7, parce qu'il suppose, d'après l'hypothèse de Dalton sur l'eau, la molécule de l'oxygène égale à la moitié environ de la nôtre.

Il trouve la même masse à peu près, savoir 13,4 en partant de la densité du

Dalton avoit supposé que l'acide sulfurique étoit composé de deux molécules d'oxygène sur une de radical, et l'acide sulfureux d'une molécule d'oxygène et une de soufre. Ces deux suppositions sont incompatibles entre elles, d'après les résultats de Gay-Lussac, selon lesquels les quantités d'oxygène dans ces deux acides, pour une quantité donnée de radical, sont représentées par 1 et $1\frac{1}{2}$. Il est parti d'ailleurs pour la détermination de la molécule, d'une fausse évaluation de la composition de l'acide sulfurique, et ce n'est que par accident que la masse 15, qu'il lui assigne, se trouve avoir avec la masse de celle de l'oxygène, selon lui, un rapport approchant de celui que les masses de ces deux substances présentent selon nos hypothèses.

Le phosphore a tant d'analogie avec le soufre, qu'il paroît qu'on doit supposer aussi que l'acide phosphorique est composé de trois molécules d'oxygène contre une de radical, et l'acide phosphoreux de deux seulement d'oxygène contre une de radical. On peut, dans cette supposition, calculer par approximation la masse de la molécule du radical phosphorique. Rose a trouvé par une méthode analogue à celle qui avoit été employée pour

gaz hydrogène sulfuré qui est, d'après ses expériences, 1,0645, résultat peu différent de celui de Kirwan, et supposant que ce gaz (qui contient, comme on le sait, un volume égal au sien de gaz hydrogène uni au soufre) est composé d'une molécule de soufre et d'une d'hydrogène. Comme nous supposons la molécule du soufre à peu près double, nous devons admettre que ce gaz résulte de l'union d'une molécule de ce radical avec deux au moins d'hydrogène, et que son volume est double de celui de ce radical supposé gazeux, comme dans tant d'autres cas. Je dis *au moins* avec deux molécules d'hydrogène, car s'il y avoit déjà de l'hydrogène dans le soufre ordinaire, comme les expériences connues sur cette substance l'indiquent, il faudroit y ajouter cette quantité. Si, par exemple, le soufre ordinaire étoit composé d'une molécule de radical sulfurique et d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré le seroit de trois molécules d'hydrogène sur une de radical. Cela pourroit se décider par la comparaison de la pesanteur spécifique du gaz hydrogène sulfuré, avec celle du gaz acide sulfureux, si on les connoissoit toutes deux exactement. Par exemple, en supposant exacte celle du gaz hydrogène sulfuré, selon Davy, la molécule du radical sulfurique dans la supposition de deux molécules d'hydrogène seulement, seroit 27,08, en prenant celle de l'hydrogène pour unité; mais dans la supposition de trois molécules d'hydrogène, 27,08 seroit encore la somme d'une molécule de radical avec une d'hydrogène, et la première se réduiroit en conséquence à 26,08. Si la densité du gaz acide sulfureux supposée exacte, confirmoit l'un ou l'autre de ces résultats, elle confirmeroit par là l'une ou l'autre de ces hypothèses; mais on n'est pas encore assez d'accord sur ces densités, pour pouvoir tirer aucune conclusion à cet égard, des déterminations qu'on en a jusqu'ici.

l'acide sulfurique, que l'acide phosphorique contient environ 115 d'oxygène en poids sur 100 de phosphore. Il doit y avoir un peu plus d'oxygène si on suppose que le phosphore contient, comme le soufre, de l'hydrogène; nous pouvons, par approximation, faire cet accroissement dans la même proportion que nous avons vu qu'il anroit lien pour l'acide sulfurique, d'après la pesanteur spécifique de l'acide sulfureux, et porter ainsi la quantité d'oxygène à 120. On trouve alors, d'après nos hypothèses, que la masse de la molécule du radical phosphorique est environ 38, celle de l'hydrogène étant prise pour unité. Dalton a aussi adopté pour les acides phosphoreux et phosphoriques, des hypothèses analogues à celles qu'il avoit faites pour les acides sulfureux et sulfurique; mais comme il est parti d'évaluations différentes des élémens de ces acides en poids, il est arrivé à une détermination de la molécule du phosphore, qui ne garde pas même avec celle du soufre, selon lui, le même rapport qu'il y a, selon nous, entre ces deux molécules; il a fixé celle du phosphore à 8, en prenant pour unité celle de l'hydrogène (1).

Voyons maintenant quelle conjecture nous pouvons former sur la masse de la molécule d'une substance qui joue dans la nature un beaucoup plus grand rôle que le soufre et le phosphore, savoir, celle du carbone. Comme il est certain que le volume de l'acide carbonique est égal à celui du gaz oxygène qui y entre, si l'on admet que le volume du carbone qui en forme l'autre élément, supposé gazeux, se double par le partage des molécules en deux, comme dans plusieurs combinaisons de ce genre, il faudra supposer que ce volume est la moitié de celui du gaz oxygène avec lequel il se combine, et que par conséquent l'acide carbonique résulte de l'union d'une molécule de carbone et deux d'oxygène, et est ainsi analogue aux acides sulfureux et phosphoreux, selon nos suppositions précédentes. En

(1) M. Davy a adopté pour le nombre des molécules d'oxygène et de radical dans les acides phosphoreux et phosphorique, les mêmes suppositions que nous; et en supposant d'ailleurs toujours la molécule de l'oxygène à peu près la moitié de la nôtre, il trouve 16,5 pour celle du phosphore, ce qui donneroit 33 environ, selon notre évaluation de la molécule de l'oxygène, au lieu de 38. La différence vient de ce que Davy, d'après ses expériences, évalue à 34 parties sur 25, c'est-à-dire à 136 sur 100 de phosphore, la quantité d'oxygène dans l'acide phosphorique, au lieu de 120 que nous y en avons supposé; les expériences ultérieures éclairciront ce point.

ce cas on trouve, d'après la proportion en poids entre l'oxygène et le carbone, que la densité du gaz de carbone seroit 0,832, en prenant pour unité celle de l'air, et la masse de sa molécule 11,36, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Cette supposition a cependant une difficulté contre elle, c'est de donner à la molécule du carbone une masse moindre que celle de l'azote et de l'oxygène, tandis qu'on seroit porté à attribuer la solidité de son aggrégation dans les températures les plus élevées, à une masse plus considérable de molécules, ainsi que cela s'observe dans les radicaux sulfurique et phosphorique. On arriveroit à un résultat qui seroit à l'abri de cette difficulté, en supposant dans la formation de l'acide carbonique, un partage de la molécule en quatre, ou même en huit; car on auroit par là la molécule du carbone double ou quadruple de celle que nous venons d'établir; mais cette composition ne seroit analogue à celle d'aucun des autres acides; et d'ailleurs la forme gazeuse ou non, d'après d'autres exemples que nous en avons, ne paroît pas dépendre uniquement de la grosseur de la molécule, mais aussi de quelqu'autre propriété inconnue des substances. Ainsi nous voyons l'acide sulfureux à la forme de gaz à la pression et température habituelle de l'atmosphère avec une molécule très-considérable, et à peu près égale à celle du radical sulfurique qui est un solide. Le gaz acide muriatique oxygéné a une densité, et par conséquent, une masse de molécules encore plus considérable. Le mercure qui, comme nous verrons ci-après, doit avoir une molécule extrêmement grosse, est cependant gazeux à une température infiniment inférieure à celle qui rendroit tel le fer dont la molécule est moins considérable. Ainsi rien n'empêche que nous regardions l'acide carbonique comme composé de la manière indiquée ci-dessus, et par là analogue aux acides nitrique, sulfureux et phosphoreux, et la molécule du carbone comme ayant une masse exprimée par 11,36.

Dalton a fait la même supposition que nous sur la composition de l'acide carbonique, et a été conduit par là à attribuer au carbone une molécule 4,4, qui est à celle du gaz oxygène, selon lui, à peu près dans le même rapport que 11,36 est à 15, masse de la molécule de l'oxygène selon nous.

En supposant la masse et la densité indiquées à la molécule du carbone et au gaz de cette substance, le gaz oxide de carbone sera formé, d'après les expériences de M. Gay-Lussac, de parties égales en volume de gaz de carbone et de gaz oxygène,

et son volume sera égal à la somme des volumes de ses composans; par conséquent il sera formé du carbone et de l'oxygène unis molécule à molécule, avec partage en deux; le tout dans une parfaite analogie avec le gaz nitreux.

La masse de la molécule de l'acide carbonique sera

$$\frac{11,36 + 2.15,074}{2} = 20,75 = \frac{1,5196}{0,07321};$$

et celle du gaz oxide de carbone sera

$$\frac{11,36 + 15,074}{2} = 13,22 = \frac{0,96782}{0,07321}.$$

V.

Parmi les substances simples non métalliques il en est une dont il nous reste à parler, qui étant naturellement gazeuse, ne peut laisser de doute, d'après nos principes, sur la masse de sa molécule, mais sur laquelle les dernières expériences de M. Davy, et même celles antérieures de MM. Gay-Lussac et Thenard, nous forcent de nous éloigner des idées reçues jusqu'ici, quoique ces deux derniers chimistes eussent encore essayé de les expliquer d'après ces idées. On voit bien qu'il s'agit de la substance connue jusqu'ici sous le nom d'*acide muriatique oxigéné*, ou *acide oxi-muriatique*. On ne peut plus en effet, dans l'état actuel de nos connoissances, regarder cette substance que comme encore indécomposée, et l'acide muriatique que comme un composé de cette substance et d'hydrogène. C'est donc d'après cette théorie que nous appliquerons à ces deux substances nos principes sur les combinaisons.

La densité de l'acide oxi-muriatique, selon MM. Gay-Lussac et Thenard, est 2,470, celle de l'air atmosphérique étant prise pour unité; cela donne pour sa molécule, en prenant pour unité celle de l'hydrogène, 33,74, en partant de la densité du gaz hydrogène déterminée par MM. Biot et Arago. Selon Davy, 100 pouces cubes anglais de gaz oxi-muriatique pèsent 74,5 grains, tandis que, selon le même, un égal volume de gaz hydrogène en pèse 2,27. Cela donneroit pour la molécule de cette substance $\frac{74,5}{2,27} = 32,82$. Ces deux évaluations diffèrent fort peu de la masse que M. Davy lui-même assigne à cette substance d'après d'autres considérations, savoir 32,9. Il résulte tant des expériences de

Gay-Lussac et Thenard que de celles de Davy, que le gaz acide muriatique est formé de la combinaison de volumes égaux de gaz oximuriatique et hydrogène, et que son volume est égal à leur somme; cela veut dire, selon notre hypothèse, que l'acide muriatique se forme de ces deux substances unies molécule à molécule, avec partage de la molécule en deux, comme nous en avons déjà vu tant d'exemples. D'après cela, la densité du gaz acide muriatique, en partant de celle du gaz oximuriatique marquée ci-dessus, devoit être 1,272; elle est 1,278 selon les expériences de MM. Biot et Gay-Lussac. Si on suppose cette dernière détermination exacte, la densité du gaz oximuriatique devra être 2,483, et la masse de sa molécule 33,91. Si l'on veut adopter de préférence cette évaluation, la masse de la molécule de l'acide muriatique sera $\frac{34,91}{2} = 17,45 = \frac{1,278}{0,07321}$. La détermination de la pesanteur spécifique du gaz acide muriatique par Davy, selon laquelle 100 pouces cubes de ce gaz pèsent 39 grains, donneroit des nombres peu différens, savoir, 33,36 pour la masse de la molécule de l'acide oximuriatique et 17,18 pour celle de l'acide muriatique.

VI.

Appliquons maintenant notre hypothèse à quelques substances métalliques. M. Gay-Lussac suppose que l'oxide de mercure au *minimum*, dans la formation duquel 100 parties de mercure en poids, en absorbent 4,16 d'oxygène, selon Fourcroy et Thenard, est analogue au gaz oxide d'azote, c'est-à-dire, que le mercure supposé gazeux, s'y combine avec la moitié de son volume de gaz oxygène, ce qui, dans notre hypothèse, revient à ce qu'une molécule d'oxygène s'y combine avec deux molécules de mercure. En ce cas, la densité du gaz de mercure devoit être à celle du gaz oxygène comme 100 à 8,32, ce qui donneroit pour cette densité 13,25, en prenant pour unité celle de l'air, et par la masse de la molécule du mercure 181, en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Dans cette supposition l'oxide de mercure au *maximum*, qui contient le double d'oxygène, devoit être formé d'oxygène et de mercure unis molécule à molécule; mais quelques raisons me portent à penser que c'est l'oxide au *minimum* qui est dans ce dernier cas, et que dans l'oxide au *maximum* une molécule de mercure s'adjoint deux molécules d'oxygène. Alors la densité du gaz de mercure

et la masse de sa molécule seroit doubles de ce qu'elles étoient dans l'hypothèse précédente, savoir, la première $26\frac{1}{2}$, et la seconde 362. Je m'appuie, à cet égard, sur des analogies tirées des autres métaux, et particulièrement du fer. Il résulte des expériences des différens chimistes, discutées avec soin par Hassenfratz, que les deux oxides de fer les plus connus, le noir et le rouge, sont composés, l'un, de 31,8, l'autre, de 45 environ d'oxygène en poids sur 100 de fer. On voit que la seconde de ces deux quantités d'oxygène est à peu près une fois et demie la première, ensorte qu'on est naturellement porté à supposer que dans le premier oxide une molécule de fer se combine avec deux molécules d'oxygène, et dans le second, avec trois molécules. Si cela est, en admettant la proportion indiquée pour l'oxide noir comme la plus exacte, celle de l'oxide rouge seroit de 47,7 pour cent de fer, ce qui se rapproché beaucoup de la proportion trouvée immédiatement par Proust, de 48 pour cent. En ce cas, la masse d'une molécule de fer sera à celle d'une molécule d'oxygène comme 100 à 15,9, ce qui donne pour cette masse 94 environ en prenant pour unité celle de l'hydrogène. Il paroît, d'après cela, qu'il doit y avoir un autre oxide de fer qui contienne 15,9 d'oxygène sur 100 de fer, et c'est peut-être là l'oxide blanc, quoique les expériences connues jusqu'ici y indiquent une plus grande proportion d'oxygène. Maintenant les deux oxides de mercure dont nous avons parlé, et dont l'un contient le double d'oxygène de l'autre, paroissent devoir être analogues à ce dernier oxide de fer et à l'oxide noir, tandis que l'oxide rouge n'aura point d'analogie pour le mercure.

Les autres métaux offrent de même, pour la plupart, deux oxides dans lesquels les quantités d'oxygène sont comme 1 et 2, et on peut, d'après les proportions de leurs élémens en poids, déterminer de la même manière les masses de leurs molécules. Je trouve, par exemple, 206 pour la molécule du plomb, 198 pour celle de l'argent, 123 pour celle du cuivre, etc. (1).

(1) J'ajouterai ici quelques mots sur la molécule du potassium. Davy, en supposant que la potasse est formée de potassium et d'oxygène unis molécule à molécule, a fixé celle du potassium à 40,5, d'après la quantité d'oxygène en poids que cette substance y prend, et supposé que la molécule de l'oxygène soit 7,5. En portant, comme nous l'avons fait, cette dernière molécule à peu près au double, celle du potassium sera double aussi, savoir, environ 81, en adoptant d'ailleurs les suppositions de Davy; mais il se pourroit que dans la

VII.

Nous allons encore appliquer nos principes à quelques combinaisons salines; cela nous fournira l'occasion d'examiner un point important dans la théorie de ces combinaisons. M. Gay-Lussac a fait voir que le carbonate, le fluo-borate et le muriate d'ammoniaque neutre, sont composés de volumes égaux de leurs acides respectifs, et de gaz ammoniacque. Arrêtons-nous à considérer le carbonate. Selon notre hypothèse, ce sel sera composé d'une molécule d'acide carbonique avec une molécule d'ammoniaque, c'est-à-dire, d'après nos évaluations précédentes, et indépendamment de tout partage, d'une molécule de carbone, deux d'oxygène, une d'azote et trois d'hydrogène, ce qui donneroit pour la masse de sa molécule 57,75; mais en admettant le partage en deux, qui avoit déjà lieu dans les composans, cette molécule se réduit à 28,87; elle se réduiroit encore à la moitié de ce nombre, s'il y avoit un nouveau partage dans l'union de l'acide avec l'alcali.

M. Gay-Lussac a soupçonné que l'égalité de volume entre l'alcali et l'acide gazeux qui forment un sel neutre, puisse être générale. Cela reviendrait à dire, selon notre hypothèse, que tous les sels neutres sont composés d'acide et d'alcali, unis molécule à molécule; mais quelques réflexions paroissent s'opposer à ce qu'on admette ce principe dans toute sa généralité. L'idée

potasse une molécule de potassium en prit deux d'oxygène, et en ce cas, on devroit encore doubler la première et la porter à 162; il se pourroit aussi (car l'analogie tirée des autres métaux ne pourroit pas être ici un guide bien sûr) qu'il y eût deux molécules de potassium contre une d'oxygène, ce qui ramèneroit celle du potassium à 40,5.

C'est en supposant cette dernière valeur à la molécule du potassium, que Davy trouve, d'après la composition du muriate de potasse, 32,9 pour celle de l'acide oxi-muriatique; en supposant aussi ce sel formé d'une molécule de potassium avec une d'acide: si on suppose une masse différente à la molécule du potassium, il faudra admettre un autre nombre relatif de molécules dans le muriate, puisque 32,9 est bien à peu près selon notre hypothèse, et d'après la densité du gaz acide oxi-muriatique, la molécule de ce gaz. Si on suppose la molécule du potassium 81, celle du soufre sera, d'après les proportions en poids dans le sulfure de potassium, et en admettant que cette combinaison ait lieu de molécule à molécule, environ 27 au lieu de $15\frac{1}{2}$ que trouve Davy par cette considération, et cela mettra entre ce résultat et celui tiré du gaz acide sulfureux, selon nos calculs, l'accord qui existoit dans les évaluations de Davy.

la plus conforme aux phénomènes qu'on puisse se former de l'acidité, de l'alcalinité et de la neutralité, me semble encore être celle que j'ai exposée dans mon Mémoire sur ce sujet (*Journal de Physique*, tome LXIX). Selon cette idée, toutes les substances forment entre elles une série dans laquelle elles jouent le rôle d'acide ou d'alcali, les unes par rapport aux autres, et qui est la même d'où dépend l'électricité positive ou négative qu'elles prennent dans leur contact mutuel; j'exprime par le mot d'*oxigénicité* la propriété par laquelle les corps sont placés plus ou moins haut dans cette échelle, en mettant à sa tête ceux qui jouent le rôle d'acide par rapport aux autres; dans cette échelle il y a un point vers lequel sont placées les substances que nous appelons *neutres*, au-dessus celles qui sont absolument acides, et au-dessous celles qui sont alcalines, lorsque leur aggrégation leur permet d'exercer ces qualités; enfin, les substances composées tiennent, dans cette échelle, une place intermédiaire entre celles dont elles sont composées, eu égard au degré d'oxigénicité et à la proportion en poids de ces substances composantes, en sorte qu'une substance neutre résulte de la combinaison de deux substances, l'une acide, l'autre alcaline, dans une certaine proportion [voyez le Mémoire cité] (1). L'observation des rapports simples qui ont lieu dans les combinaisons, et en particulier dans celles d'où résultent des substances neutres, nous conduit maintenant à une manière plus exacte de concevoir l'état de neutralité. L'oxigénicité dans deux corps qui se combinent, ne peut être supposée avoir un tel rapport avec les masses de leurs molécules, que de la réunion de certains nombres précis de ces molécules dans des rapports simples il doit résulter un degré précis d'oxigénicité qui soit celui de la neutralité, et qui ne dépende, comme nous l'avons supposé de l'oxigénicité en général, que de la proportion en poids et du degré d'oxigénicité des composants. Il paroît donc qu'il faut admettre que le degré d'oxigénicité qui répond à la neutralité n'est pas entièrement fixe, quoique se rapprochant plus ou moins d'un degré fixe, et que cet état dépend de ce que l'excès de masse de l'un

(1) Les propriétés de l'acide oxi-muriatique, telles que Davy les conçoit, analogues à celles de l'oxigène, n'ont rien d'extraordinaire dans cette manière de voir; elles montrent seulement que cette substance est très-oxigénique. J'avois déjà remarqué dans le Mémoire cité, que les propriétés des alcalis supposés être des oxides, s'expliquent très-bien d'après ces idées.

des composans, d'où pourroit résulter la qualité acide ou alcaline, soit empêché d'exercer ces qualités par la combinaison même avec le principe contraire qui le retient par son attraction, quoique le composé ait d'ailleurs une agrégation convenable pour agir comme acide ou comme alcali, s'il étoit doué de ces qualités; cet excès de masse ainsi retenu, sera celui qui est nécessaire pour compléter un certain rapport simple entre les nombres de molécules qui se combinent. Ainsi entre les différens rapports simples de nombres, selon lesquels les molécules peuvent se combiner, il y en a un qui donne la neutralité, et c'est celui où la combinaison approche le plus d'être dans le point précis d'oxigénicité dont nous avons parlé, ensorte que si dans la combinaison formée selon ce rapport, l'un des principes composans laissoit encore échapper une molécule de l'autre, ou en prenoit une de plus, la combinaison s'éloigneroit davantage de ce point précis. Ce dernier point, autour duquel oscillent, pour ainsi dire, les oxigénicités des différens composés neutres, est celui qui donneroit l'état neutre dans la combinaison de deux substances qui pussent se combiner entre elles en toute proportion, ou selon des rapports exprimés par des nombres de molécules quelconques. On voit que cette manière d'envisager la neutralité des corps composés concilie la théorie exposée dans le Mémoire cité avec les idées que M. de Laplace a présentées sur ce point, et que M. Haüy a exposées dans son *Traité de Physique*.

D'après cette théorie on voit bien que si l'oxigénicité de deux acides et de deux alcalis qui se combinent respectivement, n'est pas extrêmement différente, et si en même temps la masse de la molécule de l'un des acides n'a pas avec son alcali un rapport différent de celui que l'autre acide a à cet égard avec son alcali, le rapport entre les nombres de molécules qui donne la neutralité, pourra être le même dans les deux combinaisons; mais dans le cas contraire, ce rapport pourra varier, ensorte qu'au lieu de celui de l'égalité de volumes, ou de la combinaison de molécule à molécule qu'on observe entre l'acide carbonique et quelques autres acides d'un côté, et l'ammoniaque de l'autre, il y ait d'autres rapports simples comme de 1 à 2, etc., qui donnent l'état neutre. Néanmoins la simplicité qu'il y aura toujours dans ces rapports, y joint la connoissance qu'on pourra avoir d'ailleurs de la masse des molécules, et du degré d'oxigénicité des composans, pourra quelquefois faire deviner, ou du moins conjecturer

quel est celui de ces rapports simples qui doit avoir lieu dans un cas donné ; mais c'est à l'expérience qu'il appartient de confirmer ou rectifier ces aperçus théoriques.

VIII.

En lisant ce Mémoire, on aura pu remarquer, en général, qu'il y a beaucoup de points d'accord entre nos résultats particuliers et ceux de Dalton, quoique nous soyons partis d'un principe général, et que Dalton ne se soit réglé que sur des considérations particulières. Cet accord dépose en faveur de notre hypothèse, qui n'est au fond que le système de Dalton, muni d'un nouveau moyen de précision par la liaison que nous y avons trouvée avec le fait général établi par M. Gay-Lussac. Ce système suppose que les combinaisons se font en général en proportions fixes, et c'est ce que l'expérience fait voir par rapport aux combinaisons les plus stables et les plus intéressantes pour les chimistes. Ce sont les seules qui puissent avoir lieu, à ce qu'il paroît, entre les gaz, à cause de la grosseur énorme des molécules qui résulteroient de rapports exprimés par de plus grands nombres, malgré le partage des molécules qui est probablement resserré dans d'étroites limites. On entrevoit que le rapprochement des molécules dans les corps solides et liquides, ne laissant plus entre les molécules intégrantes que des distances de même ordre que celles des molécules élémentaires, peut donner lieu à des rapports plus compliqués, et même à des combinaisons en toute proportion ; mais ces combinaisons seront pour ainsi dire d'un autre genre que celles dont nous nous sommes occupés, et cette distinction peut servir à concilier les idées de M. Berthollet sur les combinaisons, avec la théorie des proportions fixes.